

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
10. Februar 2005 (10.02.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2005/012223 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 209/64,  
211/14

a, 67117 Limburgerhof (DE). MILLER, Christian  
[DE/DE]; Franz-Fluch-Str. 3, 67152 Ruppertsberg (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/007861

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Juli 2004 (15.07.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 36 003.4 1. August 2003 (01.08.2003) DE  
10 2004 030 645.1 24. Juni 2004 (24.06.2004) DE

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FRAUENKRON,  
Matthias [DE/DE]; Dr.-Kausch-Strasse 3, 67251 Frein-  
sheim (DE). KRUG, Thomas [DE/DE]; Am Kruschberg  
5, 67550 Worms (DE). EVERS, Holger [DE/DE]; J6  
Nr.6, 68159 Mannheim (DE). MELDER, Johann-Peter  
[DE/DE]; Fichtenstrasse 2, 67459 Böhl-Iggelheim  
(DE). RÖTTGER, Roderich [DE/DE]; Sophienstr. 16,  
68165 Mannheim (DE). SIEGERT, Markus [DE/DE];  
Brechtelstr. 14, 69126 Heidelberg (DE). GERLACH,  
Till [DE/DE]; Am Weidenschlag 18, 67071 Ludwigshafen  
(DE). NOUWEN, Jan [BE/BE]; Fazantenlaan 5, 2960  
Brecht (BE). DAHLHOFF, Ellen [DE/DE]; Austr. 24

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ETHYLENE-AMINES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ETHYLENAMINEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing ethylene-amines, in particular, diethylenetriamine (DETA), by continuous reaction of ethylenediamine (EDA) in the presence of a heterogeneous catalyst, wherein said reaction is carried out in a reaction column.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen, insbesondere Diethylentriamin (DETA), durch kontinuierliche Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, wobei man die Umsetzung in einer Reaktionskolonne durchführt.

WO 2005/012223 A1

## Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenaminen, insbesondere Diethylentriamin (DETA), Piperazin (PIP) und/oder Triethylentetramin (TETA), durch kontinuierliche Umsetzung von Ethylendiamin (EDA) in Gegenwart eines Heterogenkatalysators.
- 10 Ethylenamine finden Verwendung als Lösungsmittel, Stabilisatoren, zur Synthese von Chelat-Bildnern, Kunstharzen, Arzneimitteln, Inhibitoren und grenzflächenaktiven Substanzen.
- 15 Insbesondere Diethylentriamin (Bis(2-aminoethyl)amin; DETA) findet Verwendung als Lösungsmittel für Farbstoffe und ist Ausgangsmaterial zur Herstellung von Ionenaustauschern, Schädlingsbekämpfungsmitteln, Antioxidantien, Korrosionsschutzmitteln, Komplexbildnern, Textilhilfsmitteln und Absorptionsmitteln für (saure) Gase.
- 20 Das als Edukt benötigte Ethylendiamin ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ; EDA) kann nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch Umsetzung von Monoethanolamin (MEOA) mit Ammoniak hergestellt werden.
- Zur Herstellung von Ethylenaminen wie DETA sind in der Literatur zahlreiche Verfahren beschrieben.
- 25 Nach dem Stand der Technik werden Ethylenamine wie DETA aus Monoethanolamin (MEOA) und Ammoniak meist in Festbettreaktoren hergestellt, wobei die Katalysatoren als Aktivkomponente z.B. Nickel, Kobalt, Kupfer, Edelmetalle wie Re, Ru, Rh, Pt, Pd, oder Kombinationen davon enthalten. Trägermaterial kann beispielsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{ZrO}_2$  sein oder Kombinationen aus diesen und anderen Oxiden. Zur Aufrechterhaltung der Katalysatoraktivität ist es meist notwendig, geringe Mengen Wasserstoff (z.B. ca. 0,001 Gew.-% bezogen auf die Feedmenge) zuzuführen.
- 30 Als Hauptprodukt entsteht dabei EDA, als Nebenprodukte entstehen DETA, Piperazin (PIP) sowie höhere Ethylenamine, d.h. Ethylenamine mit einem Siedepunkt höher als DETA (bei gleichem Druck), und andere Verbindungen wie z.B. Aminoethylethanolamin (AEEA).
- 35 Da insbesondere DETA neben dem Hauptprodukt EDA in größeren Mengen am Markt nachgefragt wird, ist es wünschenswert, die Selektivität von DETA im Vergleich zu der in einfachem Durchgang im Festbettreaktor erhaltenen Selektivität zu erhöhen. Die Selektivität von EDA und DETA kann in gewissen Grenzen durch das molare Verhält-
- 40